(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag: 06.05.2004 Patentblatt 2004/19

(51) Int Cl.7: C08G 12/30

(21) Anmeldenummer: 03090285.2

(22) Anmeldetag: 04.09.2003

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK

(30) Priorität: 31.10.2002 DE 10251653

(71) Anmelder: AMI Agrolinz Melamine International
GmbH
4020 Linz (AT)

(72) Erfinder:

 Burger, Martin, Dr. 4020 Linz (AT)

 Rätzsch, Manfred, Prof. Dr. 4062 Wilhering (AT)

(74) Vertreter: Gross, Felix et al Maikowski & Ninnemann European Patent and Trademark Attorneys Kurfürstendamm 54-55 10707 Berlin (DE)

- (54) Aminotriazin-Copolymere mit verbesserter Wasserlöslichkeit, deren Verwendung und Verfahren zu dessen Herstellung
- (57) Aminotriazin-Copolymere mit verbesserter Wasserlöslichkeit, deren Verwendung und Verfahren zu dessen Herstellung

Die Erfindung betrifft Aminotriazin-Copolymer mit verbesserter Wasserlöslichkeit, herstellbar durch Reaktion von C_1 - C_8 -Aldehyden mit mindestens einem Triazinderivat mit Bis(hydroxyalkyl)iminogruppen der Struktur (I):

und / oder durch Reaktion von C_1 - C_8 -Aldehyden mit mindestens einem Triazinderivat mit Hydroxyalkylaminogruppen der Struktur (II):

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

EP 1 416 005 A1

EP 1 416 005 A1

 $\begin{aligned} \textbf{R}_1 &= \textbf{H oder C}_1\textbf{-C}_4\textbf{- Alkyl} & \textbf{R}_2 &= \textbf{H oder H}_9\textbf{C-O-CH}_2\textbf{-} \\ & \text{Die Erfindung betrifft auch die Verwendung und die Herstellung der Copolymere.} \end{aligned}$

Beschreibung

[0001] Aminotriazin-Copolymere mit verbesserter Wasserlöslichkeit, deren Verwendung und Verfahren zu dessen Herstellung

[0002] Die Erfindung betrifft ein Aminotriazin-Copolymer nach Anspruch 1, eine Verwendung nach Anspruch 6 und ein Verfahren zu dessen Herstellung nach Anspruch 9.

[0003] Aminotriazin-Copolymere, wie z.B. Melamin-Formaldehyd-Harze [siehe z.B. Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry (1987), Vol. 2A, 130-131] sind bekannt. Wasserlöslich sind jedoch nur Melamin-Formaldehyd-Vorkondensate mit Molmassen bis ca. 500 g/mol. Durch Bildung von Methylenetherbrücken und Methylenbrücken bei der weiteren Kondensation erfolgt eine rasche Abnahme der Wasserlöslichkeit, so dass Melamin-Formaldehyd-Harze mit Molmassen über 800 g/mol nur noch in Lösungsmitteln wie Pyridin oder Dimethylacetamid löslich und oberhalb von 5000 g/mol unlöslich und unschmelzbar sind.

[0004] Niedermolekulare Melaminharz-Vorkondensate besitzen eine zu geringe Schmelzviskosität für thermoplastische Verarbeitungsverfahren und können zu Erzeugnissen lediglich als hochgefüllte Formmassen bei langen Zykluszeiten unter Härtung der Erzeugnisse verarbeitet werden (Woebcken, W., Kunststoff-Handbuch Bd. 10 "Duroplaste", Carl Hanser Verlag München 1988, S. 266-274).

[0005] Melaminharzerzeugnisse in Form von Fasern, Schäumen oder Beschichtungen können ausgehend von Lösungen der Melaminharzvorkondensate nur unter gleichzeitiger Aushärtung während der Formgebung hergestellt werden, dies führt jedoch zu Produkten herabgesetzter Flexibilität.

[0006] Bekannt sind weiterhin wasserlösliche Melamin-Propylenoxid-Blockcopolymere aus hydroxymethyliertem Melamin und Propylenoxid (EP 0 051 734 A 1) mit hohem Propylenoxidanteil, die als Polyurethanprepolymere eingesetzt werden.

[0007] Ziel der Erfindung ist die Schaffung von Aminotriazin-Copolymeren, die bei Molmassen über 500 g/mol eine verbesserte Wasserlöslichkeit besitzen und aus der Schmelze verarbeitet werden können. Auch ist es Aufgabe der Erfindung ein Verfahren für die Herstellung dieser Stoffe zu schaffen.

[0008] Die Aufgabe wird durch Aminotriazin-Copolymere verbesserter Wasserlöslichkeit gelöst, wobei die Aminotriazin-Copolymere erfindungsgemäß durch Reaktion von C₁-C₈- Aldehyden und mindestens einem Triazinderivat mit Bis(hydroxyalkyl)iminogruppen der Formel (I):

30

10

40

35

und / oder durch Reaktion von C₁-C₈- Aldehyden und mindestens einem Triazinderivat mit Hydroxyalkylaminogruppen gemäß der Formel (II):

50

45

55

[0009] Der besondere Vorteil der erfindungsgemäßen Aminotriazin-Copolymere verbesserter Wasserlöslichkeit besteht darin, dass sich in Abhängigkeit vom eingesetzten Triazinderivat mit Hydroxyalkylgruppen und dem Molverhältnis Triazinderivat/Aldehyd lineare Aminotriazin-Copolymere bzw. Aminotriazin-Copolymere mit definiertem Verzweigungsgrad herstellen lassen, die in Form hochviskoser wässriger Lösungen oder Schmelzen nach üblichen Verfahren der Verarbeitung von Thermoplasten verarbeitet werden und wie Duroplaste vernetzt werden können. Erfindungsgemäß kann die Reaktion mit jeweils einem der beiden Reaktanden gemäß Formel (I) oder (II) durchgeführt werden. Erfindungsgemäß kann die Reaktion aber auch mit einer Reaktionsmischung der beiden Reaktanden gemäß den Formeln (I) und (II) durchgeführt werden.

[0010] Mit Vorteil weist eine Reaktionsmischung ein Verhältnis von 40 bis 99 Massen-% der Triazinderivate nach Formel (I) auf.

[0011] Auch ist es vorteilhaft, wenn in den Aminotriazin-Copolymeren das Molverhältnis zwischen C₁-C₈-Aldehyden zu Triazinderivate mit Hydroxyalkylgruppen 1 : 1 bis 2 : 1 beträgt. Auch ist es vorteilhaft, wenn die Aminotriazin-Copolymere Molmassen von 500 bis 200000 g/mol besitzen.

[0012] Beispiele für geeignete C₁-C₈-Aldehyde als Basis für die Aminotriazin-Copolymere sind Formaldehyd, Acetaldehyd oder Glyoxal.

[0013] Beispiele für geeignete Triazinderivate mit Bis(hydroxyalkyl)iminogruppen sind:

- 2-Bis(hydroxyethylamino)-4,6-diamino-triazin,
- 2-Bis(hydroxypropylamino)-4,6-diamino-triazin,
- 2-Bis(hydroxyalkylamino)-4-methoxymethylamino-6-aminotriazin, und
- 2-Bis(hydroxypropylamino)-4,6-dimethoxymethylamino-triazin.

[0014] Beispiele für geeignete Triazinderivate mit Hydroxyalkylaminogruppen sind:

45 2,4-Dihydroxyethylamino-6-amino-triazin,

5

10

15

20

30

35

40

50

- 2,4-Dihydroxypropylamino-6-amino-triazin und
- 2,4-Dihydroxyethylamino-6-methoxymethylamino-triazin.

[0015] Die Aminotriazin-Copolymere sind bevorzugt Copolymere auf Basis von Formaldehyd und 2.4-Di-(hydroxy-propyl)amino-6-amino-1,3,5-triazin.

[0016] Die Aminotriazin-Copolymere verbesserter Wasserlöslichkeit werden erfindungsgemäß nach einem Verfahren gemäß Anspruch 10 hergestellt, bei dem Triazinderivate mit Bis(hydroxyalkyl)iminogruppen der oben angegebenen Formel (I) mit C₁-C₈-Aldehyden in flüssiger Phase umgesetzt werden.

[0017] In einer vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens wird die Substanz gemäß Formel (I) mit einer Substanz gemäß Formel (II) gemischt, wobei die Substanz gemäß Formel (II) einen Massenanteil von 40 bis 99 Massen-% aufweist.

EP 1 416 005 A1

[0018] Vorteilhafterweise erfolgt die Umsetzung in wässriger Phase oder in einer Mischung mit 5 bis 99 Massen-% C₁-C₄ Alkoholen und 95 bis 1 Massen-% Wasser. Mit Vorteil werden ionische Katalysatoren zugesetzt. Vorteilhafte Betriebsbedingungen sind Temperaturen zwischen 45 bis 90°C und / oder Verweilzeiten von 15 bis 140 min.

[0019] In einer vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt das Molverhältnis der C₁-C₈-Aldehyde zu den Triazinderivate mit Bis(hydroxyalkyl)-iminogruppen 1 : 1 bis 2 : 1.

[0020] Vorteilhafterweise beträgt der Feststoffgehalt der Triazinderivate mit Bis-(hydroxyalkyl)iminogruppen in der flüssigen, insbesondere in der wässrigen oder in der Wasser-Alkohol Mischung 5 bis 75 Massen-%.

[0021] Vorteilhafterweise werden die Aminotriazin-Copolymere durch Sprühtrocknung oder nach Aufkonzentrierung durch Aufschmelzen, Vakuumentgasung und Granulierung zum Feststoff aufgearbeitet.

[0022] Bevorzugt wird bei dem Verfahren zur Herstellung von Aminotriazin-Copolymeren als Triazinderivat mit Hydroxyalkylgruppen Melamindipropylenglykol eingesetzt.

[0023] Als C₁-C₈-Aldehyd wird bei dem Verfahren zur Herstellung von Aminotriazin-Copolymeren bevorzugt Formaldehyd eingesetzt.

[0024] Geeignete C_1 - C_4 -Alkohole, die in den Mischungen aus 5 bis 99 Massen-% C_1 - C_4 -Alkoholen und 95 bis 1 Massen-% Wasser eingesetzt werden können, sind Methanol, Ethanol und Isopropanol.

[0025] Geeignete ionische Katalysatoren, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Aminotriazin-Copolymeren eingesetzt werden können, sind organische bzw. anorganische Säuren, Basen, Ionenaustauschharze und/oder saure Zeolithe.

[0026] Beispiele für geeignete Säuren als ionische Katalysatoren sind Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Ameisensäure oder Essigsäure.

[0027] Beispiele für geeignete Ionenaustauschharze als ionische Katalysatoren sind chlormethylierte und Trimethylaminaminierte Copolymere aus Styren und Divinylbenzen, sulfonierte Copolymere aus Styren und Divinylbenzen und m-Phenylendiamin-Formaldehyd-Copolymere.

[0028] Die erfindungsgemäßen Aminotriazin-Copolymere verbesserter Wasserlöslichkeit sind bevorzugt zur Verarbeitung aus Lösung, insbesondere als Adhesiv, Imprägnierharz. Lackharz oder Laminierharz, oder zur Herstellung von Schäumen, Mikrokapseln oder Fasern, oder zur Schmelzeverarbeitung, insbesondere als Schmelzkleber und zur Herstellung von Platten, Rohren, Profilen, Spritzgussteilen, Fasern, Beschichtungen oder Schaumstoffen, geeignet.

[0029] Die Verarbeitung der erfindungsgemäßen Aminotriazin-Copolymere in Form hochviskoser wässriger Lösungen zu Fasern kann nach dem Nassspinn- oder Trockenspinnverfahren erfolgen. Geeignete Verfahren der Schmelzeverarbeitung sind Extrusion und Spritzguss. Rezepturen für die Schmelzeverarbeitung können bis zu 40 Massen-% Verstärkungsfasern und bis zu 70 Massen-% Füllstoffe enthalten"

[0030] Die Erfindung wird durch nachfolgende Beispiele erläutert: Die Ermittlung des Gehalts des Aminotriazin-Copolymers an gebundenem Aldehyd erfolgt durch polarographische Analyse. Dazu wird zunächst der freie Aldehyd in der wässrigen Lösung des Aminotriazin-Copolymers bestimmt. Anschließend werden die Alkylolgruppen des Copolymere basisch durch LiOH gespalten, und die Summe aus gebundenem und freiem Aldehyd polarometrisch bestimmt. Aus der Differenz erhält man die Menge an gebundenem Aldehyd.

Beispiel 1:

30

35

50

[0031] In einem Rundkolben mit Rückflusskühler werden 10 g (39,3 mmol) Melamin-di-propylenglykol (enthält 95 Massen-% des Triazinderivats der Formel (I) und 5 Massen-% des Triazinderivats der Formel (II), 3,9 g 30%ige wässrige Formaldehydlösung, entsprechend 39,0 mmol Formaldehyd und 11,0 g Wasser vorgelegt. Dies entspricht einem Molverhältnis Formaldehyd / Triazinderivat von 1 : 1. Die Lösung wird für 30 min auf 75 °C erwärmt und anschließend im Eisbad gekühlt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum (10 mbar, 60°C) entfernt. Man erhält 10,5 g eines hellgelben, hochviskosen, wasserlöslichen Produktes mit einem Gehalt an gebundenem Formaldehyd von 7,2 Massen-% und einer Molmasse von 6500 g/mol.

[0032] Das erhaltene Aminotriazin-Copolymer kann thermisch gehärtet werden, was sich durch einen starken Anstieg der Viskosität ab 210 °C bei kontrolliertem Aufheizen (10 K/min) in der Dynamisch-Mechanischen-Analyse (DMA) zeigen lässt.

Beispiel 2:

[0033] Versuchsdurchführung analog Beispiel 1, es wird jedoch die doppelte Menge an Formaldehyd eingesetzt (7,9 g 30%ige Formaldehydlösung). Das eingesetzte Molverhältnis Formaldehyd/Triazinderivat beträgt 2:1. Man erhält 11,5 g eines farblosen, hochviskosen, wasserlöslichen Produktes mit einem Gehalt an gebundenem Formaldehyd von 11 % und einer Molmasse von 9500 g/mol.

[0034] Auch dieses Produkt ist thermisch härtbar, erkennbar durch einen starken Viskositätsanstieg in der DMA-Untersuchung ab 181°C.

Beispiel 3:

[0035] In einem Rundkolben mit Rückflusskühler werden 10 g (39,3 mmol) Melamin-di-ethylenglykol (enthält 95 Massen-% des Triazinderivats der Formel (I) und 5 Massen-% des Triazinderivats der Formel (II), 3,9 g einer 30%igen wässrigen Aldehydlösung, (enthält 32,0 mmol Formaldehyd und 7 mmol Glyoxal), 10 g Wasser und 5 g Isobutanol vorgelegt. Dies entspricht einem Molverhältnis Aldehyd/Triazinderivat von 1 :

1. Die Lösung wird für 50 min auf 70°C erwärmt und anschließend im Eisbad gekühlt. Das Lösungsmittelgemisch wird im Vakuum (10 mbar, 80°C) entfernt. Man erhält 10,1 g eines hellgelben, hochviskosen, wasserlöslichen Produktes mit einem Gehalt an gebundenem Aldehyd von 7,1 Massen-% und einer Molmasse von 12500 g/mol.

[0036] Das erhaltene Aminotriazin-Copolymer kann thermisch gehärtet werden, was sich durch einen starken Anstieg der Viskosität ab 208°C bei kontrolliertem Aufheizen (10 K/min) in der Dynamisch-Mechanische-Analyse (DMA) zeigen lässt.

Beispiel 4

10

15

35

40

45

50

55

[0037] In einem Rundkolben mit Rückflusskühler werden 10 h (39,3 mmol) Melamin-di-propylenglykol (enthält 95 Massen-% des Triazinderivats der Formel (I) und 5 Massen-% des Triazinderivats der Formel (II), 3,9 g 30%ige wässrige Formaldehydlösung, entsprechend 39,0 mmol Formaldehyd, und 11,0 g Wasser vorgelegt. Dies entspricht einem Molverhältnis Formaldehyd/Triazinderivat von 1 : 1. Die Lösung wird für 2 Stunden auf 75°C erwärmt und anschließend im Eisbad gekühlt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum (10 mbar, 60°C) entfernt. Man erhält 10,8 g eines farblosen, hochviskosen, wasserlöslichen Produktes mit einem Gehalt an gebundenem Formaldehyd von 11,5 Massen-% und einer Molmasse von 36000 g/mol.

[0038] Das erhaltene Aminotriazin-Copolymer kann thermisch gehärtet werden, was sich durch einen starken Anstieg der Viskosität ab 200°C bei kontrolliertem Aufheizen (10 K/min) in der Dynamisch-Mechanische-Analyse (DMA) zeigen lässt.

30 Patentansprüche

 Aminotriazin-Copolymer mit verbesserter Wasserlöslichkeit, herstellbar durch Reaktion von C₁-C₈-Aldehyden mit mindestens einem Triazinderivat mit Bis(hydroxyalkyl)iminogruppen der Struktur (I):

und / oder durch Reaktion von C₁-C₈-Aldehyden mit mindestens einem Triazinderivat mit Hydroxyalkylaminogruppen der Struktur (II):

15

- 2. Aminotriazin-Copolymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Reaktionsmischung einen Anteil von 40 bis 99 Massen-% an einem Triazinderivat mit Bis(hydroxyalkyl)iminogruppen der Struktur (I) aufweist.
- 3. Aminotriazin-Copolymer nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis zwischen den C₁-C₈-Aldehyden zu Triazinderivaten mit Hydroxyalklygruppen 1:1 bis 2:1 beträgt.
 - 4. Aminotriazin-Copolymer nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** Copolymere mit einer Molmasse von 500 bis 200000 g/mol.

25

- 5. Aminotriazin-Copolymer nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Aminotriazin-Copolymere Copolymere auf Basis von Formaldehyd und Melamin-dipropylenglycol sind.
- 6. Verwendung mindestens eines der Aminotriazin-Copolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche als Adhesiv, Imprägnierharz, Lackharz, Laminierharz, in der Herstellung von Kunststoffschäumen, Mikrokapseln oder Fasern.
 - 7. Verwendung mindestens eines der Aminotriazin-Copolymere nach den Ansprüchen 1 bis 5 in einer Schmelzeverarbeitung, insbesondere als Schmelzekleber.

35

- 8. Verwendung mindestens eines der Aminotriazin-Copolymere nach den Ansprüchen 1 bis 5 bei der Herstellung von Platten, Rohren, Profilen, Spritzgusteilen, Fasern, Beschichtungen oder Schaumstoffen.
- Verfahren zur Herstellung eines Aminiotriazin-Copolymers verbesserter Wasserlöslichkeit, dadurch gekenn zeichnet, dass mindestens ein Triazinderivat mit Bis(hydroxyalkyl)iminogruppen der Struktur (I):

45

$$R_2HN-C$$
 $C-N$
 R_1
 R_2HN-C
 $C-N$
 R_1
 R_2HN-C
 R_1

55

50

und / oder mindestens ein Triaziderivat mit Hydroxyalkylaminogruppen der Struktur (II)

NHR,

in flüssiger Phase mit C₁-C₈-Aldehyden umgesetzt wird.

20

25

30

40

45

50

55

- **10.** Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** eine Reaktionsmischung einen Anteil von 40 bis 99 Massen-% an einem Triazinderivat mit Bis(hydroxyalkyl)iminogruppen der Struktur (I) aufweist.
- 11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in wässriger Phase oder in einer Mischung mit 5 bis 99 Massen-% C₁-C₄-Alkoholen und 95 bis 1 Massen-% Wasser erfolgt.
- **12.** Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** ionische Katalysatoren verwendet werden.
- 13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Betriebstemperatur zwischen 45 und 90 °C und / oder die Verweilzeit zwischen 15 und 140 Minuten beträgt.
 - **14.** Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Molverhältnis der C₁-C₈-Aldehyden zu den Triazinderivaten mit Bis(hydroxyalkyl)-iminogruppen zwischen 1 : 1 bis 2 : 1 liegt.
- 35 15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststoffgehalt der Triazinderivate mit Bis-(hydroxyalkyl)iminoglguppen in der flüssigen Phase 5 bis 75 Massen-% beträgt.
 - 16. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Aminotriazin-Co-polymere durch Sprühtrocknung oder nach Aufkonzentrierung durch Aufschmelzen, Vacuumentgasung und Granulierung zum Feststoff aufgearbeitet werden.

8



Europäisches EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 03 09 0285

	EINSCHLÄGIGE				
Kategorie	Kennzeichnung des Dokum der maßgeblicher	nents mit Angabe, soweit erforderlich, n Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI.7)	
X	DE 11 03 582 B (HEN 30. März 1961 (1961 * Ansprüche 1,2; Be * Spalte 1, Zeile 2 * Spalte 2, Zeile 2 *	-03-30) ispiel 1 *	1-16	C08G12/30	
X	VAIL, SYDNEY L. ET hypochlorite-resist finishes" AMERICAN DYESTUFF R Bd. 50, Nr. 10, 196 XP009021597 * Seite 32, linke S Abbildung 3 * * Seite 33, linke S Tabelle 1 *	ant melamine-type EPORTER, 1, Seiten 31-35, palte, letzter Absatz;	1-4,6, 8-15		
Х	P 0 221 330 A (BASF AG) 3. Mai 1987 (1987-05-13) Ansprüche; Beispiele * Spalte 1, Zeile 27 - Spalte 2, Zeile 1		1,3,4,6, 8,9,11, 13	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)	
X	* EP 0 390 278 A (STA 3. Oktober 1990 (19 * Ansprüche 4,5 * * Seite 2, Zeile 41 Vergleichsbeispiel	90-10-03) - Seite 3, Zeile 21 *	1,3-5,9, 11,13,16	C07D	
X	US 4 591 613 A (KAR 27. Mai 1986 (1986- * Ansprüche * * Spalte 1, Zeile 5 * * Beispiele 1,3-5 *	1,5-9,			
Der vo	rliegende Recherchenbericht wur	rde für alle Patentansprüche erstellt			
	Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer	
	MÜNCHEN	20. November 200	3 Ho1	lender, C	
X : von Y : von ande A : tech O : nich	TEGORIE DER GENANNTEN DOKU besonderer Bedeutung allein betracht besonderer Bedeutung in Verbindung ren Veröffentlichung derselben Kateg nologischer Hintergrund tschriftliche Offenbarung schenliteratur	E : älteres Pateritdo nach dem Anmel mit einer D : in der Anmeldun orie L : aus anderen Grü	grunde liegende T kurnent, das jedoc dedatum veröffent g angeführtes Dok Inden angeführtes	heorien oder Grundsätze h erst am oder licht worden ist ument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 03 09 0285

	EINSCHLÄGIGE	DOKUMENT	Ē		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokum der maßgeblicher		oweit erforderlich,	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI.7)
X X		MICA CORP) 44-04-25) sispiele A,1	,28,30;		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Der vo	rliegende Recherchenbericht wur Recherchenort MÜNCHEN	Abschluß	nsprüche erstellt datum der Recherche November 2003	B Ho1	Profer lender, C
KA	TEGORIE DER GENANNTEN DOKU				heorien oder Grundsätze
X : von Y : von ande A : tech O : nich	besonderer Bedeutung allein betracht besonderer Bedeutung in Verbindung ren Veröffentlichung derselben Kateg nologischer Hintergrund tschriftliche Öffenbarung chenliteratur	et mit einer	E : älteres Patentdoki nach dem Anmeldi D : in der Anmeldung L : aus anderen Grün	ument, das jedoc edatum veröffent angeführtes Dok den angeführtes	h erst am oder licht worden ist ument Dokument

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 03 09 0285

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

20-11-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 1103582	В	30-03-1961	GB US	898290 3202635		06-06-1962 24-08-1965
EP 0221330	Α	13-05-1987	DE DE EP	3534740 3676433 0221330	D1	09-04-1987 07-02-1991 13-05-1987
EP 0390278	A	03-10-1990	EP JP US	0390278 2289567 5103003	Α	03-10-1990 29-11-1990 07-04-1992
US 4591613	Α	27-05-1986	CA	1232698	A1	09-02-1988
EP 0106049	A	25-04-1984	US AT AU AU BR CA DE EP ES JP MX NZ US ZA	1190346 3367242 0106049 8504020 59080461	T B2 A A A1 D1 A1 A A A	03-01-1984 15-11-1986 22-09-1988 29-03-1984 20-04-1989 02-05-1984 09-07-1985 04-12-1986 25-04-1984 01-07-1985 09-05-1984 27-06-1991 31-03-1987 15-05-1984

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82